

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1988

ТОМ LVII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 539.26 : 549.641 + 546.655

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ МИКРОСТРУКТУР НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

Леонов А. И., Костиков Ю. П., Стриканов В. С.

Рассмотрены литературные данные об изучении роли дефектов и образующихся на них микроструктур в химии твердых оксидов. Описаны условия возникновения, устойчивости и разложения микроструктур, получающихся на внешней поверхности, границах фаз и в межкристаллитных прослойках поликристаллических тел. Показано активирующее и ингибирующее действие поверхностных соединений на кинетику твердофазных химических реакций, на термомеханические и электрофизические свойства оксидных материалов.

Библиография — 74 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1233
II. Методы исследования поверхности и межфазных границ	1234
III. Образование микроструктур на дефектах оксидов, содержащих примеси, и их свойства	1236
IV. Связь между изменением дефектности и последовательностью химических реакций в смесях твердых оксидов	1240
V. Механизм действия примесей на спекание, деформационные свойства и термостойкость оксидных материалов	1244
VI. Поверхностные микроструктуры и защита керамических материалов от восстановления	1248
VII. Влияние поверхностных структур на электрические свойства керамических материалов	1248

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из ведущих научных направлений в химии и физике твердого тела становится исследование поверхностных микроструктур. Все гетерогенные каталитические реакции осуществляются на поверхности, и успехи науки о гетерогенном катализе зависят от изучения состава, строения и энергетики поверхностных микроструктур. Свойства металлических и неметаллических конструкционных материалов во многом определяются границами фаз и границами зерен как важнейшими элементами структуры. Весьма актуальной проблемой является изучение влияния дефектных микроструктур (дислокаций, границ зерен и границ фаз) на электронные процессы в полупроводниках. Поверхностные структуры весьма эффективно влияют на кинетику роста кристаллов, на габитус и степень их совершенства.

В настоящем обзоре систематизированы имеющиеся в литературе сведения о роли поверхностных микроструктур в физикохимии оксидов и дан их критический анализ. Рассмотрены свойства микроструктур в зависимости от химической природы и концентрации примесей, от темпе-

ратуры, а также образование неравновесных (промежуточных) соединений при твердых химических реакциях как следствие дефектности структуры. Обсуждены данные о влиянии микроструктур на кинетику спекания керамических масс, на деформацию материалов при высоких температурах и на электрофизические свойства легированных оксидов.

II. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ

Широко применяемые методы анализа — химический, рентгеноструктурный, спектральный, микроскопический — не несут требуемой информации о свойствах поверхности и микрообъемов. В настоящей главе дана краткая характеристика некоторых наиболее информативных методов анализа поверхности, межзеренных и межфазных границ в керамических материалах.

1. *Микрорентгеноспектральный анализ (МРА)* основан на изучении спектров рентгеновского излучения, которое возбуждается в анализируемом образце электронным зондом, имеющим на поверхности образца диаметр 0,7—1 мкм. Методом МРА определяются все элементы, начиная с Li; чувствительность по легким элементам составляет ~1 ат.%, по средним и тяжелым элементам ~0,1 ат.%. Пространственное разрешение составляет 1—3 мкм за счет рассеяния возбуждающего электронного пучка в массивном образце. Толщина образца много больше длины свободного пробега электронов с энергией 5—20 кэВ, обычно используемых в МРА [1].

Метод МРА позволяет проводить качественный и количественный анализ вещества локально (в пределах 1—3 мкм) с точностью ~2 отн.%; исследовать распределение элементов по поверхности образца; изучать взаимодействие на межфазной границе; определять диффузионные характеристики.

Для проведения МРА образец должен иметь хорошо отполированную поверхность, с тем чтобы можно было наблюдать его микроструктуру в металлографическом микроскопе и, что более существенно, для проведения количественного анализа, так как рельеф поверхности оказывается на интенсивности регистрируемого рентгеновского излучения. Ограничений по электрофизическим характеристикам образцов нет.

2. *Растровая электронная микроскопия* позволяет исследовать топографию поверхности образца, его микроструктуру и доменную структуру в случае ферромагнетиков и сегнетоэлектриков. В режиме регистрации обратно-отраженных рассеянных электронов возникающее изображение позволяет судить о распределении элементов на поверхности образца, особенно в том случае, если элемент, концентрирующийся на границах зерен, значительно отличается по атомному номеру от основного соединения [2]. Достигаемое при этом разрешение составляет 10 нм [3]. В растровом электронном микроскопе достигается разрешение ~1 мкм при работе в режиме рентгеновского микроанализа.

3. *Растровая просвечивающая электронная микроскопия (РПЭМ)* позволяет исследовать микроструктуру, морфологию межзеренных образований, определять структуру фаз методом микродифракции. При этом достигается пространственное разрешение ~3—5 нм. Особенностью РПЭМ является возможность проведения рутинного микроанализа с пространственным разрешением ~20 нм [4, 5]. Столь высокое разрешение становится возможным благодаря применению электронных пушек с автоэмиссионным катодом, которые позволяют получать на поверхности образца электронный зонд диаметром <10 нм. Поскольку в РПЭМ используются образцы, толщина которых (150—650 нм) меньше длины свободного пробега электронов в образце, то уширение пучка в образце за счет рассеяния мало и диаметр анализируемой области увеличивается в 2—3 раза по сравнению с диаметром зонда на поверхности образца [6]. Уширение зависит также от толщины образца, энергии электронного зонда и характеристик мишени — атомного номера, атомной массы и плотности. Количественный рентгеноспектральный анализ затруднен, поэтому

результаты микроанализа РПЭМ следует рассматривать, на наш взгляд, лишь как качественную демонстрацию обогащения границы зерен [5].

Препарирование образцов для РПЭМ трудоемкая и сложная задача, так как необходимо утоньшение образца до ~ 100 нм. Для этого применяются методы химического травления и травления ионной бомбардировкой. Подготовка образцов может серьезно влиять на результаты исследования, так как при химическом травлении может происходить избирательное вытравливание различных фаз, а при ионном травлении распыление разных элементов происходит неравномерно [3] и наряду с этим образец сильно разогревается, что может способствовать протеканию химических процессов и изменению фазового состава исследуемого образца. Это необходимо иметь в виду при обсуждении результатов микроанализа методом РПЭМ.

4. *Оже-электронная спектроскопия* (ОЭС) основана на анализе оже-электронов, эмитируемых образцом при его облучении пучком электронов с энергией 1—3 кэВ. Глубина выхода оже-электронов, в зависимости от их кинетической энергии, меняется от 0,4 до 3 нм [3]. Поэтому данные ОЭС несут информацию о поверхностном слое образца.

Метод ОЭС позволяет определять качественный и, оценочно, количественный состав поверхности (все элементы, кроме Н и Не); его чувствительность $\sim 10^{-2}$ монослоя. В растровом режиме можно исследовать распределение элементов по поверхности образца; пространственное разрешение в данном случае определяется диаметром возбуждающего пучка электронов и составляет обычно 5—20 мкм. Наиболее интересной является возможность наблюдения оже-спектров непосредственно во время ионного травления образца, что дает возможность получать распределение элементов по глубине, судить о реакциях, протекающих в зоне раздела фаз. Особого препарирования образцов не требуется; при съемке диэлектриков возникают трудности, связанные с зарядкой поверхности.

5. *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия* (РФЭС) или электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА) основана на анализе фотоэлектронов, эмитируемых образцов при его облучении монохроматическим рентгеновским излучением. Глубина выхода фотоэлектронов составляет несколько нанометров, т. е. ЭСХА, как и ОЭС, несет информацию о поверхности образца. Пространственным разрешением по поверхности РФЭС не обладает, поскольку сфокусировать рентгеновский пучок до диаметра менее 1 мм чрезвычайно трудно.

Метод РФЭС позволяет проводить качественный и количественный анализ поверхности, определяются все элементы периодической системы с чувствительностью $\sim 0,1$ ат. % (при равномерном распределении определяемого элемента) и точностью не хуже 10 отн. %.

Существенным преимуществом РФЭС является простота количественного анализа, поскольку отсутствует межэлементное влияние при определении любых элементов. Специального препарирования образцов не требуется; ограничений по электрофизическим свойствам образцов нет. Информативность методов повышается при совместном применении РФЭС и ОЭС.

6. *Масс-спектроскопия вторичных ионов* (МСВИ) основана на анализе вторичных ионов, эмитируемых мишенью при бомбардировке ее пучком первичных ионов с энергией 1—20 кэВ. Масс-спектр вторичных ионов содержит одноатомные ионы разной зарядности основного вещества, ионы многоатомных кластеров, ионы примесей и химических соединений, и расшифровка масс-спектра является трудоемкой задачей. Существенным преимуществом МСВИ по сравнению с другими методами является высокая чувствительность от 10^{-7} до 10^{-9} ат. %.

Регистрация масс-спектров при постоянном стравливании поверхности образца позволяет получать распределение определяемых элементов по толщине приповерхностного слоя; послойное разрешение при этом (с учетом физических факторов, ограничивающих разрешение — шероховатость поверхности, образование фасеток или конусов травления, атомное перемешивание) составляет ~ 10 нм.

В ионном микрозонде, при исследовании распределения элементов по поверхности образца, пространственное разрешение определяется размером ионного зонда (1—10 мкм). Предварительное препарирование образцов не требуется. Анализ диэлектриков затруднен по причине зарядки поверхности.

7. Авторадиография (АРГ) основана на регистрации распределения радиоактивного изотопа в исследуемом образце по почернению нанесенной на образец фотоэмulsionии (или фотопластинки) под действием ядерного излучения. В случае контактной радиографии пространственное разрешение ~20 мкм, при радиографии с поливом эмульсий в сочетании с электронной микроскопией разрешение ~1 мкм. Метод АРГ позволяет получать информацию о диффузионных характеристиках межфазовых и межзеренных границ [7]. Авторадиография позволяет исследовать любые материалы. Ограничения связаны подбором пригодного для авторадиографии радиоактивного изотопа изучаемого элемента.

Подобный сравнительный анализ методов исследования поверхности приведен в обзоре [8].

III. ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУР НА ДЕФЕКТАХ ОКСИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСИ, И ИХ СВОЙСТВА

Природные минералы и применяемые в технике оксиды содержат неконтролируемые примеси или специально вводимые добавки (минерализаторы, активаторы, модификаторы), которые в результате внутренней адсорбции на дефектах образуют микроструктуры. В табл. 1 приведены

Таблица 1
Образование микроструктур на дефектах, содержащих примеси (0,01—1 мол. %)

Оксид	Примесь	Микроструктура	Ссылки
MgO	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	[9—11]
Al ₂ O ₃	MgO	MgAl ₂ O ₄	[12]
Al ₂ O ₃	Ln ₂ O ₃ *	LnAlO ₃	[13]
SnO ₂	CaO	CaSnO ₃	[9, 14]
SnO ₂	TiO ₂	TiO ₂ в SnO ₂ **	[9, 15]
SnO ₂	ZnO	ZnO в SnO ₂ **	[9, 16]
SnO ₂	NiO	NiO в SnO ₂ **	[9, 16]
SnO ₂	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ в SnO ₂ **	[9, 16]
ZrO ₂	CaO	CaZrO ₃ , CaZr ₄ O ₉	[9, 17, 18]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ в ZrO ₂ **	[9, 19]
Al ₂ O ₃	NiO	NiAl ₂ O ₄	[9, 12]
Cr ₂ O ₃	CrO ₃	$x\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot y\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3$	[9, 20, 21]
Cr ₂ O ₃	La ₂ O ₃	La ₂ (CrO ₄) ₃	[9, 20, 22]
MgO	NiO	NiO в MgO**	[9]
TiO ₂	SnO ₂	SnO ₂ в TiO ₂ **	[15]
SnO ₂	SiO ₂	эвтектика	[15]
Nb ₂ O ₅	BaO	BaNb ₆ O ₁₆ в Nb ₂ O ₅ **	[23]
Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅ в Ta ₂ O ₅ **	[23]
BaTiO ₃	SrTiO ₃	SrTiO ₃ в BaTiO ₃ **	[23]
CaTiO ₃	CaO	Ca ₃ TiO ₆	[24]
TiO ₂	Ta ₂ O ₅	TiTaO ₄ в TiO ₂ **	[25]
CoO	Cr ₂ O ₃	CoCr ₂ O ₄	[26]
CeO ₂	La ₂ O ₃	$m\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CeO}_{2-x}$	[10]
TiO ₂	CaO	CaTiO ₃	[9]
TiO ₂	BaO	BaTiO ₃	[9]
Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₄ Al ₂ O ₉ , YAlO ₃	[9]

* Ln=La, Ce, Pr, Nd.

** Твердые растворы

составы микроструктур в оксидах, определенные методами РФЭС, электронного и ионного микрозондирования.

Рентгеноэлектронные исследования поликристаллических оксидов [9], содержащих малые примеси (0,01—1 мол. %), показали, что в образцах MgO — $[Al_2O_3]$, SnO_2 — $[CaO]$, TiO_2 — $[CaO]$, TiO_2 — $[BaO]$ в зонах дефектов образуются соединения $MgAl_2O_4$ [9—12], $CaSnO_3$ [14], $CaTiO_3$ и $BaTiO_3$ [9] соответственно в виде локальных микроструктур. Температура синтеза 1650—1800 К. Определение состава поверхности вели по интегральной интенсивности аналитических линий $Mg2s_{1/2}$, $Ca2p_{3/2}$, $Ba3d_{5/2}$, $Al2s_{1/2}$, $Ti2p_{3/2}$, $Sn3d_{5/2}$, с учетом сечений фотоионизации [27].

Результаты рентгеноэлектронного исследования поликристаллического оксида MgO , содержащего малые добавки Al_2O_3 , приведены на рис. 1 [10]. Видно, что с увеличением содержания Al_2O_3 от 0,4 до 2 мол. % в поверхностном слое уменьшилось содержание Mg в октаэдрической координации (энергия связи $E_{cb}(Mg2s_{1/2}) = -89,1$ эВ) и увеличилось содержание его в тетраэдрическом окружении ($E_{cb}(Mg2s_{1/2}) = 87,5$ эВ), что указывает на образование шпинели $MgAl_2O_4$.

Отношение Al/Mg в поверхностном слое толщиной ~8,0 нм, найденное из интенсивности линий Mg и Al, равно 0,3, тогда как в шпинели $Al/Mg = 2$. Такое несоответствие обусловлено, по-видимому, образованием шпинели в виде локальных включений в матрице MgO как по глубине слоя, так и по поверхности образца, и установленная величина отношения Al/Mg является усредненным значением. Электронно-микроскопические наблюдения [11] показали, что образование шпинели представляет собой скопление кристаллов размером 0,5—10 мкм, беспорядочно распределенных в поверхностном слое.

Экспериментально изучены поверхностные образования в керамике из CeO_2 в зависимости от концентрации добавки La_2O_3 [10]. Спектр $Ce3d_{5/2}$ в CeO_2 имеет характерные линии $E_{cb} = 882,3$ эВ и $E_{cb} = -882,6$ эВ. При наличии в CeO_2 добавки La_2O_3 возникает новая линия $Ce3d_{5/2}$ при $E_{cb} = 381,3$ эВ, которая может быть приписана образовавшемуся поверхностному соединению. Обогащение La_2O_3 поверхностного слоя толщиной 8—10 нм, установленное по интенсивности линий Ce и La, соответствует увеличению концентрации La_2O_3 в ~5 раз по сравнению со средней по образцу величиной. В поверхностной пленке толщиной в несколько атомных слоев (1—1,5 нм) концентрация La_2O_3 , вероятно, еще более возрастает вследствие хемосорбции. По мере увеличения концентрации La_2O_3 линия нового соединения усиливается, а линии $E_{cb} = 882,3$ и 882,6 эВ ослабевают. Эти данные позволяют утверждать, что введение La_2O_3 в CeO_2 приводит к образованию на поверхности зерен CeO_2 микрофазы, в которой состояния атомов Ce существенно отличаются от их состояния в CeO_2 . Согласно диаграмме состояния системы CeO_2 — La_2O_3 [28], CeO_2 и La_2O_3 образуют ограниченные твердые растворы. Химические соединения в этой системе отсутствуют. Таким образом, в системе CeO_2 — La_2O_3 химия поверхностных микрофаз отличается от химии макрофаз. Образующееся соединение не идентифицировано.

Как видно из табл. 1, на дефектах образуются микроструктуры в виде химических соединений, установленных на диаграммах состояния

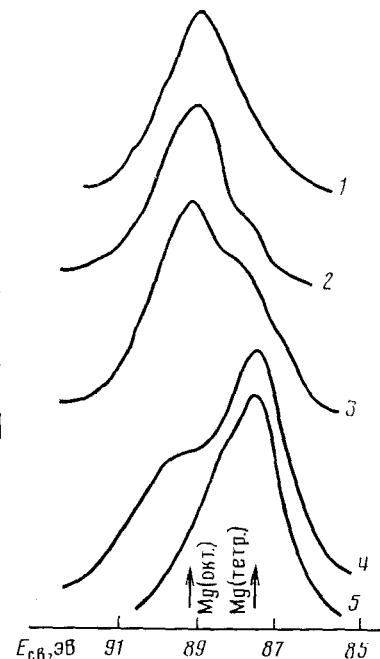


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры $Mg2s$: 1 — MgO , 2—4 — MgO с добавкой 0,4; 0,8 и 2,0 мол. % Al_2O_3 соответственно, 5 — $MgAl_2O_4$ (шпинель) [10]

(MgAl_2O_4 , CaTiO_3 и др.) [9], или нестабильных в макрообъемах соединений, например $\text{La}_2(\text{Cr}^{VI}\text{O}_4)_3$ [9, 20]. В системах с ограниченными твердыми растворами $\text{SnO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{SnO}_2 - \text{NiO}$, $\text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ [9, 16], $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ микрофазы и макрофазы различаются концентрацией растворенного компонента [9, 15]. Микроструктуры могут возникать на поверхности, а также по границам кристаллов, блоков и на дислокациях, т. е. в зонах концентрации дефектов. В образовании микроструктур важную роль играют кристаллохимические свойства основного оксида и примеси. Коэффициенты распределения примесей изменяются в широких пределах и зависят от концентрации примеси, от характера взаимодействия примеси с дефектами матрицы, от температуры.

С применением рентгеноэлектронной спектроскопии исследован [12] образец оксида алюминия, содержащий 0,06 мол. % MgO и 0,002 мол. % CaO . Определена концентрация примесей по границам зерен, равная 0,2 мол. % MgO и 3,4 мол. % CaO , что соответствует коэффициентам обогащения $K = [\text{MgO}]_{\text{р}} / [\text{MgO}]_{\text{об}} = 3,3$ и $K = [\text{CaO}]_{\text{р}} / [\text{CaO}]_{\text{об}} = 1700$. В то время как оксид магния образует поверхностные микроструктуры нестехиометрической шпинели в виде островков, оксид кальция распределяется по границам равномерно и концентрируется в нескольких атомных слоях поверхности кристаллов. Наблюдается уменьшение сегрегации оксида кальция с повышением температуры.

В образцах оксида титана с добавками оксида бария [9] поверхностный слой толщиной 8–10 нм обогащен оксидом бария, причем с повышением в образце содержания добавки, хотя и увеличивалась ее концентрация в поверхностном слое, коэффициент распределения K уменьшался. В поверхностных слоях BaO находился в виде локальных образований состава BaTiO_3 .

В системе $\text{SnO}_2 - \text{CaO}$ образуются соединения CaSnO_3 и Ca_2SnO_4 [29]. Количественный рентгеноэлектронный анализ поверхности показал, что коэффициент обогащения поверхности слоя образцов оксидом кальция достигал 520 при концентрации добавки CaO 0,01 мол. % и 7,8 при концентрации CaO 10 мол. % [30]. Найдено, что в поверхностном слое олово четырехвалентно и находится в октаэдрическом окружении из атомов кислорода (SnO_6 ; $E_{\text{cb}}(\text{Sn}3d_{5/2}) = 486,7$ эВ), так же как и в SnO_2 . Атомы Ca имеют кубооктаэдрическую координацию, аналогичную наблюдавшей в CaSnO_3 . Для CaSnO_3 и CaTiO_3 получено $E_{\text{cb}}(\text{Ca}2p_{3/2}) = 347,2$ эВ, в CaO с октаэдрической координацией кальция 346,3 эВ. Спектр $\text{Ca}2p_{3/2}$ соединения Ca_2SnO_4 , в котором присутствуют ионы кальция в двух неэквивалентных положениях, представляет собой суперпозицию спектров CaTiO_3 и CaO . Таким образом, происходит смена координации атомов Ca от октаэдрической в CaO к кубооктаэдрической в CaSnO_3 . Кроме того, как показал анализ данных РФЭС, полученных при положительном заряде поверхности, для образцов с небольшим содержанием CaO характерно наличие двух фаз в поверхностном слое — SnO_2 (сплошной слой) и CaSnO_3 (локальные образования).

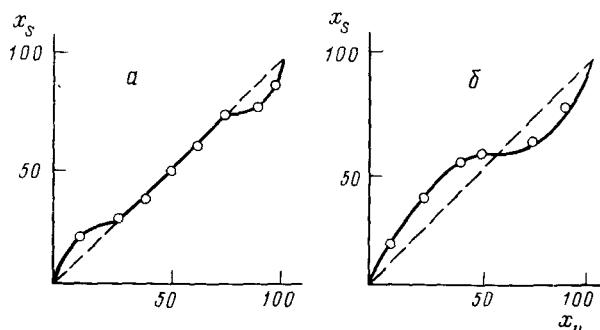


Рис. 2. Состав поверхностного слоя образцов в системе $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ при температурах обжига: *a* — 1373 К, *б* — 1673 К; x_v , x_s — объемная и поверхностная концентрации TiO_2 [15]

Система SnO_2 — TiO_2 [15] характеризуется гораздо меньшими коэффициентами обогащения поверхности, чем система SnO_2 — CaO . При концентрации 0,1 мол. % TiO_2 в оксиде олова коэффициент обогащения равен 11, а при введении 0,1 мол. % SnO_2 в матрицу TiO_2 он равен 50. На рис. 2 приведены зависимости состава поверхности образца от его объемного состава в системе SnO_2 — TiO_2 . При температуре обжига 1373 К в области объемных составов 25—75 мол. % TiO_2 поверхностный слой двухфазный и его состав в точности отвечает составу макрообъема. В областях, примыкающих к чистым компонентам системы, поверхностный слой однофазный и по составу отличается от объема. Повышение температуры обжига до 1673 К приводит к образованию во всей области составов однофазного поверхностного слоя, состав которого отличен от объемного. Таким образом, установлено, что в этой системе образуются поверхностные твердые растворы TiO_2 — SnO_2 , причем область их существования шире, чем в случае объемных фаз.

Распределение добавки SiO_2 в поликристаллической SnO_2 характеризуется следующими показателями [15]. При изменении количества добавки SiO_2 от 0,1 до 5,0 мол. % коэффициент обогащения меняется от 320 до 12 соответственно. Изменения координационных чисел олова и кремния не происходит. Поверхностный слой образцов двухфазный во всей области составов.

Если примесь образует с оксидом-матрицей непрерывные твердые растворы (изоморфные системы), то внутренняя адсорбция изоморфной примеси незначительна, $K \approx 1$. Соединения NiO и MgO образуют непрерывный ряд твердых растворов [29]. Анализ поликристаллического оксида магния, легированного NiO , методом РФЭС показал, что содержание оксида никеля в поверхностном слое и в объеме практически одинаково [9]. При этом энергии связей $\text{Ni}2p_{3/2}$ и $\text{Mg}2s_{1/2}$ в поверхностном слое образца такие же, как в чистых оксидах. Это свидетельствует о том, что в поверхностном слое, как и в объеме, образуются твердые растворы NiO в MgO .

Устойчивость и концентрация микроструктур на дефектах изменяются с температурой. В работе [11] изучена поверхностная сегрегация Al_2O_3 в MgO в зависимости от режима термической обработки. Образцы монокристаллов оксида магния, содержащие 0,187 и 0,006 масс. % Al в твердом растворе ((A) и (B) соответственно), нагревали на воздухе в течение нескольких часов при температуре 2073 К. Половина образцов была подвергнута воздушной закалке путем сбрасывания из печи, другая охлаждалась вместе с печью в течение нескольких часов. Результаты опытов представлены на рис. 3. В медленно охлажденном образце (A) установлен максимум концентрации Al на глубине менее 1 мкм от поверхности. Микроскопический и масс-спектрометрический анализы по-

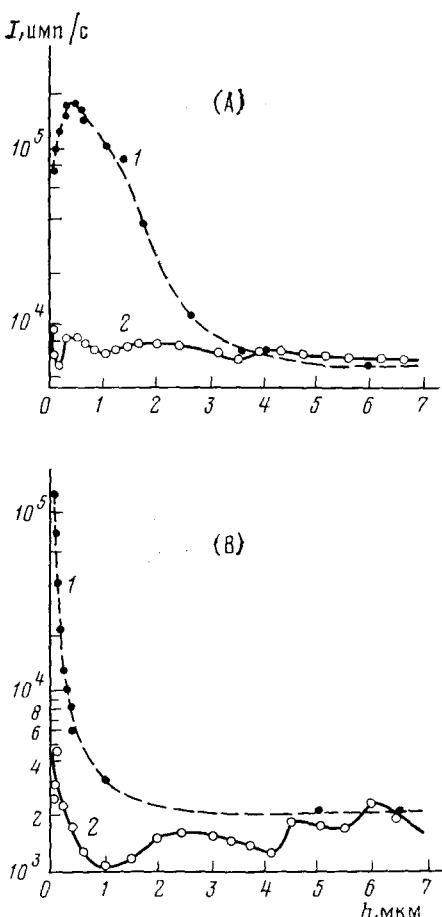


Рис. 3. Масс-спектрометрический микронализ распределения Al в медленно охлажденных (1) и закаленных (2) образцах MgO , содержащих 0,187 масс. % Al (A) и 0,006 масс. % Al (B); h — глубина анализируемого слоя, I — количество импульсов в 1 с, ^{27}Al [11]

казали в поверхностных слоях образование локальных включений шпинели. В закаленном образце наблюдалась незначительные изменения концентрации алюминия в приповерхностном слое, гетерогенных образований не обнаружено. При высоких температурах происходит десорбция и растворение Al_2O_3 в объеме кристалла MgO . При медленном охлаждении развивалась сегрегация Al_2O_3 на дефектах и наблюдалось образование микроструктур состава MgAl_2O_4 . В образцах (В) протекали аналогичные процессы. Из сравнения кривых для образцов (А) и (В) видно, что с увеличением концентрации примеси возрастает глубина образования микроструктур.

Кинетика сегрегации Al_2O_3 на дефектах матрицы MgO изучена в [31]. Скорость выделения Al_2O_3 из твердого раствора $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и образования шпинели по границам зерен возрастает с увеличением концентрации растворенного компонента. Установлено, что процесс контролируется диффузией.

Рентгеноэлектронное исследование [9, 14] поликристаллического оксида олова, содержащего небольшие добавки оксида кальция, показало, что поверхностный слой толщиной 8–10 нм обогащен оксидом кальция — коэффициент обогащения K достигал значений 520 и 7,8 при концентрациях добавки 0,01 и 10 мол. % соответственно. Поверхность двухфазна — матрица SnO_2 содержала локальные образования CaSnO_3 . Изучено формирование поверхностного слоя и его устойчивость при высоких температурах. Поверхностный слой удаляли путем шлифования. Образец нагревали до различных температур, выдерживали 1 ч, а затем подвергали воздушной закалке с целью сохранения распределения добавки, установившегося при заданной температуре. После каждой термической обработки снимали спектры поверхности образца и по их интенсивности рассчитывали отношение Ca/Sn . При низких температурах обжига и выдержке 1 ч поверхностная структура полностью не формировала. Максимальная сегрегация ($\text{Ca/Sn}=0,53$) достигалась при 1773 К. При более высоких температурах протекал обратный процесс — растворение микроструктуры в матрице.

Глубины (толщины) поверхностных образований в кристаллических оксидах изменяются в широких пределах и зависят от природы и концентрации примесей, входящих в поверхностные структуры. Как следует из рис. 3, границы поверхностных образований, обращенные внутрь кристаллов, имеют размытый «диффузный» вид. С увеличением концентрации примеси глубина сегрегации возрастает. Глубина сегрегации примесей на границах зерен зависит также от температуры и убывает с ее ростом [32].

Установлено [32], что поверхность и границы зерен оксидов имеют электрический заряд вследствие наличия избытка ионов одного знака. Этот поверхностный заряд компенсируется ионами противоположного знака, образующимися вблизи поверхности и распространяющимися на глубину от 2 до 10 нм.

IV. СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЕМ ДЕФЕКТНОСТИ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СМЕСЯХ ТВЕРДЫХ ОКСИДОВ

Твердофазные реакции, как правило, протекают через ряд стадий. Исследованиями [13, 17, 22, 34–37] установлено, что независимо от соотношения между реагентами в исходной смеси, промежуточным продуктом взаимодействия является определенное соединение. Примеры таких реакций приведены в табл. 2.

В [34] высказано предположение, что первично образуется соединение с наиболее высокой температурой кристаллизации. Однако указанное правило не подтверждается в ряде реакций. Например, в смесях $m\text{CaO}+n\text{Al}_2\text{O}_3$, $m\text{MgO}+n\text{TiO}_2$ и $m\text{Y}_2\text{O}_3+n\text{Al}_2\text{O}_3$ независимо от соотношения компонентов в первой стадии реакции образуются соединения CaAl_2O_4 , MgTiO_3 и YA_2O_3 соответственно. Согласно диаграммам состоя-

Таблица 2

Первичные продукты химического взаимодействия в смесях оксидов

Системы	Первичные продукты	<i>A</i>	Ссылки
MgO—Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	1:1, 1:13	[34]
CaO—Al ₂ O ₃	CaAl ₂ O ₄	3:1, 12:7, 1:1, 1:2, 1:6	[34]
SrO—Al ₂ O ₃	SrAl ₂ O ₄	3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:6	[34]
BaO—Al ₂ O ₃	BaAl ₂ O ₄	3:1, 2:1, 1:1, 1:6	[34]
CaO—Fe ₂ O ₃	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	2:1, 1:1, 1:2	[34]
MgO—SiO ₂	Mg ₂ SiO ₄	2:1, 1:1	[34]
CaO—SiO ₂	Ca ₂ SiO ₄	3:1, 2:1, 3:2, 1:1	[34]
CrO—SiO ₂	Cr ₂ SiO ₄	2:1, 1:1	[34]
BaO—SiO ₂	Ba ₂ SiO ₄	2:1, 1:1, 2:3	[34]
MgO—TiO ₂	MgTiO ₃	2:1, 1:1, 1:2	[34]
CaO—TiO ₂	CaTiO ₃	3:1, 2:1, 1:1	[34]
BaO—TiO ₂	BaTiO ₃	1:1, 1:2, 1:3, 1:4	[34]
PbO—MoO ₃	PbMoO ₄	2:1, 1:1	[34]
PbO—WO ₃	PbWO ₄	2:1, 1:1	[34]
Y ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃	Y ₄ Al ₂ O ₉ , YAlO ₃	2:1, 1:1, 3:5	[22, 35, 37]
Y ₂ O ₃ —Fe ₂ O ₃	YFeO ₃	1:1, 3:5	[22]
*Ln ₂ O ₃ —Fe ₂ O ₃	LnFeO ₃	1:1, 3:5	[22]
Ln ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃	LnAlO ₃	1:1, 1:11	[13]
CaO—SnO ₂	CaSnO ₃	2:1, 1:1	[14, 34]
CaO—ZrO ₂	CaZrO ₃ , CaZr ₄ O ₉	1:1, 1:4**	[17, 18]
La ₂ O ₃ —Cr ₂ O ₃	La ₂ (CrO ₄) ₃	1:1	[21, 22]

Обозначение. *A* — молекулярные соотношения оксидов в конечных продуктах.

* Ln=La, Ce, Pr, Nd.

** Твердый раствор на основе ZrO₂.

ния систем CaO—Al₂O₃, MgO—TiO₂ и Y₂O₃—Al₂O₃ [29], первично образующиеся соединения не являются наиболее тугоплавкими. В [20] изучены физико-химические факторы, вызывающие стадийное протекание твердофазных реакций.

Сравнение образования микроструктур в оксидах, содержащих примеси (табл. 1), и первичных продуктов взаимодействия соответствующих оксидов в твердофазных реакциях (табл. 2) указывает на определяющую роль дефектов в указанных процессах. Установлено [20], что в реагирующих смесях оксидов первично образуются соединения, которые возникают также на дефектах оксидов. Например, в смесях *m*MgO+*n*Al₂O₃, *m*CaO+*n*SnO₂, *m*CaO+*n*TiO₂ и *m*BaO+*n*TiO₂ независимо от соотношения компонентов первично образуются соединения MgAl₂O₄, CaSnO₃, CaTiO₃ и BaTiO₃ соответственно. С другой стороны, в этих же системах, но при концентрациях вторых компонентов от 0,01 до 1 мол. % (см. табл. 1), на дефектах образуются соединения MgAl₂O₄, CaSnO₃, CaTiO₃ и BaTiO₃ соответственно в виде локальных микроструктур.

В смеси 2CaO+SnO₂ при температурах 1200—1500 K протекают реакции с образованием первичного продукта CaSnO₃, который при достаточном количестве оксида кальция в реакционной смеси далее реагирует с ней, образуя соединение Ca₂SnO₄ [34].

Твердофазные химические реакции сопровождаются изменением дефектности реагирующей смеси. Согласно [34], химическое взаимодействие включает ряд элементарных процессов: покрытие поверхности, разрыхление кристаллов и разупорядочение вследствие поверхностной и объемной диффузии, собственно химическое взаимодействие, увеличение удельной поверхности реагирующих веществ, последующее образование дефектного кристаллического продукта и исправление дефектов кристаллической решетки образовавшегося соединения. Указанные процессы на определенных стадиях вызывают возрастание дефектности реагирующей смеси и последующее уменьшение ее.

При синтезе соединений со структурой граната A₃B₅O₁₂, где A=PЗЭ, Y, а B=Al, Fe, твердофазные реакции в смесях 3A₂O₃+5B₂O₃ протекают с образованием промежуточных продуктов Y₄Al₂O₉ моноклинной струк-

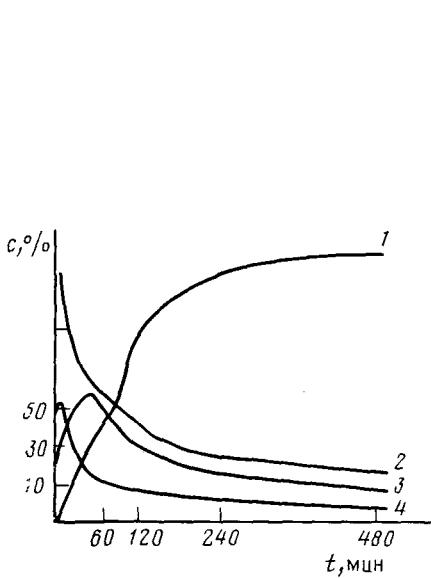


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика реакций в смеси $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ на воздухе при 873 K ; c — концентрации: 1 — LaCrO_3 , 2 — La_2O_3 , 3 — $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$, 4 — Cr_2O_3 [20, 22]

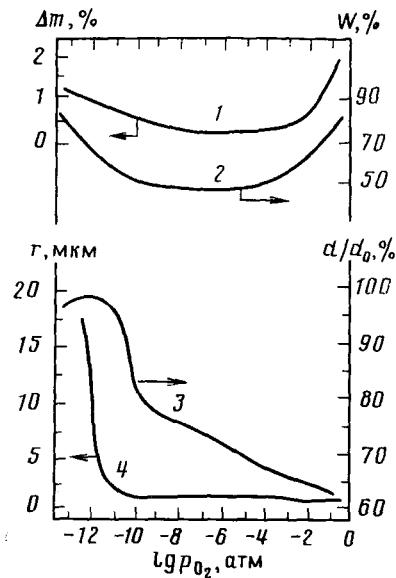


Рис. 5

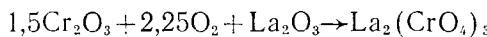
Рис. 5. Изменение летучести, реакционной способности, спекания и собираемой массы оксида хрома в зависимости от парциального давления кислорода [21]. 1 — потеря массы (Δm) при 1870 K за 1 ч [40]; 2 — количество (W) связанного оксида хрома, образующегося по реакции $\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{MgCr}_2\text{O}_4$ при 1620 K за 1 ч [21]; 3 — относительная плотность образцов оксида хрома (d/d_0), спекание при 1870 K , 1 ч [40, 41]; 4 — величина кристаллов (r), обжиг при 1970 K в течение 1 ч [21]

туры и YAl_2O_3 кубической [22, 36]. По этой причине затруднительно получение чистого продукта $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$.

В работе [20] методом рентгеноэлектронной спектроскопии синтезированного соединения $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в поверхностном слое образца толщиной 7—10 нм установлено отношение $\text{Y}/\text{Al}=1,03 \pm 0,05$, что соответствует соединению YAlO_3 . Энергия связи $\text{Al}2s_{1/2}$ в поверхностном слое равна $119,2 \pm 0,1$ эВ. В соединениях YAlO_3 и LaAlO_3 алюминий находится в октаэдрической координации, $E_{\text{cb}}(\text{Al}2s_{1/2})=119,3 \pm 0,1$ эВ. Алюминий в тетраэдрической координации в содалите $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{NaCl}$ характеризуется значением $E_{\text{cb}}=118,2 \pm 0,1$ эВ. В структуре граната Al занимает тетраэдрические позиции. На поверхности образца состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ регистрируется алюминий в октаэдрической координации. Состав поверхности и октаэдрическая координация алюминия указывают на образование микроструктур соединения YAlO_3 в дефектном поверхностном слое образца состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Микроструктуры YAlO_3 могут возникать также по границам кристаллов, блоков и на дислокациях, т. е. в зонах концентрирования дефектов. Поэтому в реагирующей смеси $3\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$ в начальный период интенсивного дефектообразования возникают промежуточные соединения YAlO_3 и $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$.

В приведенных в табл. 2 системах промежуточные продукты взаимодействия оксидов, как правило, имеются на соответствующих диаграммах состояния. Однако возможно образование на дефектах новых микроструктур, отличающихся составом и строением от равновесных соединений. Примером может служить система $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$.

В смеси $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ при температуре 873 K наряду с исходными оксидами установлены [20, 22] фазы хромата $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ и хромита LaCrO_3 (рис. 4). На кинетической кривой 3 (образование промежуточного продукта — хромата) имеется максимум, указывающий на преимущественное образование хромата в начальной стадии взаимодействия шестивалентного хрома по реакции:

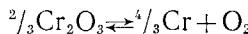


Ход кривой 3 определяется двумя факторами: изменением дефектности реагирующей смеси, обусловливающей возникновение максимума, и наличием оксида лантана, связывающего Cr(VI) в химическое соединение [20].

Методом РФЭС установлено образование метастабильных микроструктур $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_3$ на дефектах матрицы Cr_2O_3 [38], концентрация которых убывает с повышением температуры и с понижением давления кислорода в газовой среде [21]. Метастабильные микроструктуры влияют на реакционную способность и катализическую активность веществ, на спекание и рекристаллизацию твердых тел [10, 16, 20, 21, 39].

Результаты исследований [21, 40—42] свойств оксида хрома и его соединений в зависимости от парциального давления кислорода представлены на рис. 5. Наиболее интенсивная потеря массы образца оксида хрома при температуре 1873 К (рис. 5, кривая 1) происходит при давлении кислорода 1 атм. Такая высокая летучесть обусловлена следующими причинами. Кристаллы Cr_2O_3 при повышенных температурах химически адсорбируют кислород [21, 43], в результате чего образуются поверхностные кислородсодержащие соединения хрома с повышенной валентностью $\text{CrO}_{1,5+x}$ (CrO_3 , CrO_2), обладающие высокой летучестью. С понижением парциального давления кислорода летучесть образцов уменьшается. В интервале давлений кислорода от 10^{-3} до 10^{-5} атм поверхностные соединения $\text{CrO}_{1,5+x}$ становятся неустойчивыми, их концентрация уменьшается и с дальнейшим понижением p_{O_2} они не могли образоваться.

При малых парциальных давлениях кислорода ($10^{-10} — 10^{-13}$ атм) летучесть образцов вновь увеличивается. В этих условиях на поверхности частиц происходила диссоциация оксида хрома по реакции



Скорость реакции $\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgCr}_2\text{O}_4$ (кривая 2) и летучесть оксида хрома (кривая 1) изменяются симбатно в зависимости от парциального давления кислорода. Активирующими факторами в рассмотренных процессах являются, во-первых, образование поверхностных соединений $\text{CrO}_{1,5+x}$ при высоком давлении кислорода $10^{-2} — 1$ атм и, во-вторых, состояние преддиссоциации Cr_2O_3 при низком давлении кислорода $10^{-10} — 10^{-13}$ атм.

Процессы спекания (кривая 3) и собирательной рекристаллизации (кривая 4) оксида хрома в кислороде (1 атм) и на воздухе сильно тормозятся. Образцы после нагревания при температурах 1870—2020 К в течение 1 ч в указанных газовых средах остаются пористыми и мелкокристаллическими. Интенсивное спекание и рост кристаллов наступают при давлениях кислорода $10^{-10} — 10^{-11}$ и $10^{-11} — 10^{-12}$ атм соответственно. Такое действие поверхностного соединения $\text{CrO}_{1,5+x}$ определяется термодинамическими условиями на поверхности частиц. Реакция образования MgCr_2O_4 из оксидов при 1273 К протекает с $\Delta H = -10,3$ ккал/моль и $\Delta G = -8,1$ ккал/моль [21]. Можно считать, что тепловые эффекты спекания оксидов сравнимы с таковыми для перехода из аморфного состояния в кристаллическое (от 1 до 3 ккал/моль [21]). Тепловые эффекты собирательной рекристаллизации, вероятно, одного порядка с энергией полиморфных превращений (от 0,01 до 1 ккал/моль [21]). Терплота адсорбции кислорода на поверхности оксида хрома, вычисленная из изобары равновесия, равна 3,7 ккал/моль [21].

Подавление спекания и рекристаллизации оксида хрома адсорбированным кислородом ($p = 1$ атм) возможно при условии, если ΔG_0 — термодинамический потенциал образования поверхностного соединения $\text{CrO}_{1,5+x}$ — больше термодинамического потенциала спекания или собирательной рекристаллизации (ΔG_e) оксида хрома: $\Delta G_a > \Delta G_e$, где ΔG_a относится к адсорбции кислорода (здесь подразумеваются абсолютные значения термодинамических потенциалов). Термодинамически более

устойчивое поверхностное соединение препятствует уменьшению поверхности, происходящему при спекании и собирательной рекристаллизации. Если понизить парциальное давление кислорода до значений, при которых $\Delta G_a < \Delta G_c$, то наступит интенсификация спекания и рекристаллизации оксида хрома, что и наблюдается на опыте. Активирование реакции образования хромшипинелла при $p_{O_2} = 1$ атм обусловлено тем, что $\Delta G_o > \Delta G_a$. Более высокая активность поверхностного соединения $CrO_{1.5+x}$ обусловлена большим давлением его диссоциации по сравнению с Cr_2O_3 . Диссоциативное активирование поверхностного соединения достигает максимального значения при термодинамическом равновесии, т. е. при выполнении условия $\Delta G = RT \ln(p_o/p^*) = 0$, где p^* — давление диссоциации поверхностного соединения $CrO_{1.5+x}$.

При высокотемпературном синтезе оксидных материалов пары воды, всегда присутствующие в атмосфере печи, адсорбируются на частицах оксидов и оказывают активирующее действие на протекающие в них физико-химические процессы. Изучение [4] влияния присутствия кислорода и паров воды на кинетику реакций оксидов MgO , CaO , BaO , ZnO с Al_2O_3 и CaO с кварцем и аморфным кремнеземом показало, что оксиды при повышенных температурах в атмосфере кислорода и еще более в присутствии паров воды обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с таковой в вакууме. Образующиеся поверхностные комплексы MO_{n+x} или $MO_n \cdot xH_2O$ активируют процессы кристаллизации, спекания, повышают реакционную способность вещества [44].

V. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСЕЙ НА СПЕКАНИЕ, ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Механизм активирующего и ингибирующего действия примесей на физико-химические процессы в твердых телах не полностью выяснен и единой теории не разработана. Наиболее распространенной является модель разупорядочивания решетки матрицы ионавалентными ионами путем изменения концентрации вакансий в анионной или катионной подрешетках. Однако с помощью указанной модели затруднительно объяснить многие экспериментальные данные.

Как показано в гл. III, IV настоящего обзора, примеси взаимодействуют с дефектами матрицы и в микрообъемах образуют соединения, отличающиеся от бездефектных участков матрицы составом, строением и энергией. Реальные твердые тела, таким образом, представляют собой микрогетерогенные системы. Для выяснения механизмов протекающих в таких системах процессов необходимо изучить химический состав, строение и энергетическое состояние образований в локальных микрообъемах.

В [10, 13, 45] исследовано действие добавок Ln_2O_3 (Ln — РЗЭ) на кинетику спекания оксида церия. Согласно диаграммам состояния [13, 29], эти оксиды в пределах изученных концентраций от 0 до 10 мол. % Ln_2O_3 образуют с оксидом церия твердые растворы типа флюорита. Результаты опытов по изучению влияния добавок оксида лантана на усадку оксида церия представлены на рис. 6. Примесь Ln_2O_3 на дефектах матрицы CeO_2 образует химическое соединение (см. табл. 1). Формирование микроструктуры должно проходить через стадию образования эвтектики в зависимости от концентрации добавки.

При первичном спекании механических порошковых смесей (рис. 6, кривая 1), когда добавки не проникли еще вглубь частиц оксида церия, эффективная концентрация добавки на поверхности частиц оксида церия значительно больше, чем при конечном (равновесном) ее распределении (рис. 6, кривые 2 и 3), и критическое состояние микроструктур возникает при меньшей фактической концентрации добавки (0,5 мол. % Ln_2O_3). При втором и третьем нагревании образцов (рис. 6, кривые 2 и 3) максимумы интенсивности спекания соответствуют концентрации добавки 1,25 мол. % Ln_2O_3 . При дальнейшем увеличении концентрации добавки ($> 1,25$ мол. %) наблюдалось торможение спекания, и добавка

выполняет функцию ингибитора (область устойчивого состояния микроструктур). С повышением температуры спекания до 1873 К происходит размытие максимума усадки, а при 1923 К добавка активирует спекание во всем изученном интервале концентраций. Как показано в гл. III, устойчивость и концентрация микроструктур изменяются с температурой. При 1923 К происходило «растворение» микроструктур в матрице CeO_2 .

Результаты экспериментов [45] по изучению влияния единичных (Sm_2O_3) и комбинированных добавок ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$) и ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$) на спекание оксида церия свидетельствуют об аддитивном действии комплексных добавок, что обусловлено одинаковой валентностью, аналогичным строением электронных оболочек и близостью размеров ионов: $R(\text{Sm}^{3+}) = 0,97 \text{ \AA}$, $R(\text{Gd}^{3+}) = 0,94 \text{ \AA}$, $R(\text{Y}^{3+}) = 0,97 \text{ \AA}$ [45]. В смесях состава $(98 - x)$ мол. % $\text{CeO}_2 + 2$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3 + x$ мол. % Sm_2O_3 с ростом содержания оксида самария происходит монотонное снижение усадки образцов оксида церия. Причиной такого поведения смесей является то, что оксид лантана образует более устойчивые микроструктуры, чем оксид самария. Изменение усадки при введении комплексных добавок $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (Sm_2O_3) [45] аналогично действию только одного оксида лантана. Можно полагать, что происходит преимущественная внутренняя адсорбция оксида лантана вследствие большей энергии взаимодействия с дефектами матрицы ионов лантана по сравнению с ионами иттрия или самария.

Результаты опытов по спеканию смесей состава $(80 - x)$ мол. % $\text{CeO}_2 + 20$ мол. % $\text{Nd}_2\text{O}_3 + x$ мол. % La_2O_3 , в которых x изменялся от 0 до 5, показали, что добавки в указанных концентрациях оказывают ингибирующее действие на спекание оксида церия. При этом не наблюдалось максимума, а лишь монотонное слабо выраженное замедление усадки, что указывает на аддитивное действие добавок. Из рассмотренных опытов можно заключить, что добавки оксидов $M_2\text{O}_3$ (от La до Yb, а также Y) взаимодействуют с одними и теми же дефектами матриц CeO_2 .

В [39, 47, 48] представлены результаты исследования свойств модифицированной керамики из оксида церия. В области концентраций добавки 0,5–1,25 мол. % La_2O_3 наблюдалось экстремальное изменение свойств. С максимальной скоростью протекали процессы спекания, деформации роста кристаллов. Керамика указанного состава обладала оптимальной катализической активностью в реакции дегидрирования изопропанола [49]. Как при убывании, так и при возрастании концентрации добавки уменьшалась скорость спекания, деформации, снижалась катализическая активность, соответственно изменялись и другие свойства.

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о едином механизме действия микроструктур на рассмотренные процессы. Наибольшая активность наблюдается, когда термодинамическое состояние микроструктуры соответствует критическому состоянию, при котором $a^0 = a_m$, $\Delta G_d = RT \ln(a^0/a_m) = 0$, где ΔG_d — изменение свободной энергии при диссоциации микроструктуры, a^0 и a_m — активности добавки в объеме кри-

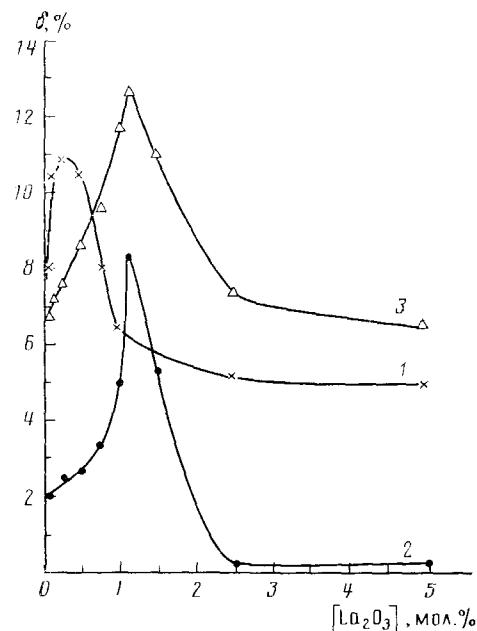


Рис. 6. Зависимость величины линейной усадки (δ , %) диоксида церия от концентрации добавки La_2O_3 : 1 — первое спекание (1673 К, 0,5 ч); 2 — второе спекание (1673 К, 2 ч); 3 — третье спекание (1773 К, 2 ч) [10, 45]

сталла и в микроструктуре соответственно, R — газовая постоянная, T — температура.

Когда количество примеси в твердом теле меньше равновесной концентрации и $a_m > a^0$, $\Delta G_d = RT \ln(a^0/a_m) < 0$, микроструктура не образуется и, следовательно, добавка не оказывает активирующего действия.

Скорость деформации цериевой керамики определяется содержанием в ней La_2O_3 . Эффективность влияния микроструктур, образуемых примесями, также зависит от температуры термомеханических испытаний [47, 48].

При повышении температуры испытаний от 1473 до 1573 К скорость деформации изменяется неодинаково для образцов различного состава. Текущесть сильно возрастает в образцах, содержащих 1,25 мол. % La_2O_3 , и практически не изменяется в керамике с содержанием 5 мол. % La_2O_3 . Очевидно, с повышением температуры интенсивность релаксационных процессов более всего возрастает в термодинамически неустойчивых микроструктурах.

Повышенную термостойкость образцов состава 0,5—1,25 мол. % La_2O_3 можно объяснить большей скоростью протекания релаксационных процессов в микроструктурах. Согласно феноменологической теории [48, 50], устойчивость материала к термическому удару обусловлена взаимодействием трех видов энергии: энергии упругой деформации, поверхностной энергии и кинетической энергии, связанной с образованием и ростом трещины. Ниже приводятся соотношения, устанавливающие зависимость между величиной поверхностной энергии и термостойкостью материала. Напряжение Гриффитса σ_g , необходимое для создания трещин размером c , связано с поверхностной энергией уравнением $\sigma_g^2 = -2\gamma E/\pi c$, где γ — поверхностная энергия материала, E — модуль нормальной упругости [48, 50]. Максимальный перепад температур, при котором не происходит роста трещин составляет

$$\Delta T = \left(\frac{2\gamma}{\pi c E} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1 + 2Nc^2}{\alpha}$$

где N — число трещин в материале на единицу площади, α — коэффициент термического расширения. В [50] рекомендуется для изделий, подвергающихся по условиям эксплуатации термическим ударам, выбирать материал с высокой поверхностной энергией.

В области критического состояния ($\Delta G_d = 0$) наблюдается максимум теплоемкости у веществ различной природы [51]; за счет этого вещества, поглощая тепло из окружающей среды, приобретают избыточную энергию.

Можно полагать, что в рассматриваемых условиях поверхностные микроструктуры в образцах керамики из CeO_2 с добавками 0,5—1,25 мол. % La_2O_3 характеризуются избытком энергии по сравнению с микроструктурами в образцах как с меньшим, так и с большим содержанием La_2O_3 .

Природа катализитического действия добавок состоит в том, что поверхностные комплексы в критическом состоянии, образующиеся в результате взаимодействия субстрата с катализатором, обладают наиболее высокой реакционной способностью и являются активными центрами в реакциях превращения субстрата [39].

Ниже рассмотрены микроструктуры, образующие на дефектах ограниченные твердые растворы, и их влияние на термомеханические свойства оксидных керамических материалов. В системе TiO_2 — Ta_2O_5 методом РФЭС установлено [10], что в поверхностном слое толщиной 8—10 нм тантал пятвалентен и находится в октаэдрическом окружении ионов кислорода, как в Ta_2O_5 .

С повышением содержания добавки возрастает концентрация Ta_2O_5 в поверхностном слое, однако коэффициент ее распределения уменьшается [10].

[Ta ₂ O ₅], мол. %, в объеме	0,01	0,1	3,0	5,0	10,0
[Ta ₂ O ₅], мол. %, в поверхностном слое	0,02	0,5	8,0	10,0	15,0
Коэффициент распределения (<i>K</i>)	20	5	2,6	2	1,5

Экспериментальные данные [25] указывают, что Ta₂O₅ растворяется в оксиде титана в виде рутилоподобного соединения Ti^{IV}TaO₆. Возможность образования твердого раствора в системе TiO₂—Ti^{IV}TaO₆ при добавлении диоксида титана обусловлена восстановлением рутила на воздухе при температуре выше 1370 К и стабилизацией Ti^{IV} при вхождении в твердый раствор [13].

В области малых концентраций (1—4 мол. % Ta₂O₅) добавка оказывала ингибирующее действие на спекание, а также снижала текучесть и термостойкость керамики при повышенных температурах. При большем содержании добавки возрастала скорость спекания и увеличивалась деформация и термостойкость образцов. Зависимости свойств керамики из TiO₂ от содержания Ta₂O₅ выражаются кривыми с минимумами, что коррелирует с аналогичной зависимостью свободной энергии ограниченного твердого раствора [46].

В [16] установлены аналогичные зависимости при исследовании процесса спекания SnO₂ с добавками Nb₂O₅. Увеличение концентрации добавки Nb₂O₅ от 0 до 0,05 мол. % приводит к подавлению спекания — усадка убывает с 11 до 6,3 %. При дальнейшем увеличении концентрации Nb₂O₅ наблюдается интенсификация спекания. На основании анализа рентгеновских спектров установлено для образцов состава 99,8 мол. % SnO₂+0,2 мол. % Nb₂O₅ и 98 мол. % SnO₂—2 мол. % Nb₂O₅ обогащение поверхностного слоя ниобием в 27 и в 7 раз соответственно. Энергетические параметры и валентность ионов Sn⁴⁺ и Nb⁵⁺ в поверхностном слое не отличались от таковых в SnO₂ и Nb₂O₅. В поверхностном слое образца олова добавка Nb₂O₅ образует ограниченные твердые растворы, пересыщенные которых наступает при концентрации 0,5 мол. % Nb₂O₅ и более. Растворимость Nb₂O₅ в SnO₂ составляет ~3 масс. % [52]. Аналогичные поверхностные микрообразования найдены в системе SnO₂—ZnO [16]. Поверхностная фаза представляет собой твердый раствор с ограниченной растворимостью, отличающийся от твердого раствора в объеме более высокой концентрацией растворенного компонента.

Исследования некоторых свойств керамики из SnO₂ с добавками ZnO показали, что при концентрациях 0—0,5 мол. % ZnO усадка и термостойкость образцов не изменились, а субlimация замедлилась, что соответствовало существованию устойчивых твердых растворов в поверхностных слоях. При концентрации ZnO более 0,5 мол. % возрастало ее активирующее действие вследствие распада поверхностных твердых растворов.

Одним из перспективных направлений создания оксидных материалов с заданными свойствами является применение модифицирующих добавок. Образуемые примесями микроструктуры в зависимости от их термодинамического состояния могут оказывать как активирующее, так и ингибирующее действие на физико-химические процессы в оксидах при синтезе керамических материалов и их эксплуатации. Если примесь образует на дефектах матрицы химическое соединение, то формирование микроструктуры должно происходить через стадию образования эвтектики в зависимости от концентрации добавки. Как показывает термодинамический анализ [46], эвтектика характеризуется наибольшим значением свободной энергии, и микрообразования в эвтектическом состоянии обладают максимальной реакционной способностью. Критическое состояние микроструктуры достигается при определенной концентрации добавки.

Когда примесь образует на дефектах твердые растворы, активирование достигается при критическом состоянии системы, соответствующем пересыщению ограниченных твердых растворов.

Установленные закономерности образования микроструктур позволяют с помощью микродобавок регулировать процессы спекания и рекристаллизации дисперсных тел, а также получать заданные свойства, такие как деформация, термостойкость и старение керамических материалов при высоких температурах [9, 10, 16, 39].

VI. ПОВЕРХНОСТНЫЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ЗАЩИТА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Одной из важных задач материаловедения, является создание керамических конденсаторных материалов, допускающих высокотемпературный обжиг в средах с низким парциальным давлением кислорода без потери диэлектрических свойств. Эта задача вытекает непосредственно из проблемы замены электродов из драгоценных металлов в керамических конденсаторах на электроды из неблагородных металлов, обжиг которых может вестись только в защитной атмосфере с низким парциальным давлением кислорода.

Описание процессов, происходящих при синтезе материалов, допускающих обжиг в газовых средах с пониженным давлением кислорода, основано на теории точечных дефектов и методе квазихимических реакций [53—55]. В этих работах априори предполагается равновесное состояние точечных дефектов, а влияние примесей и добавок на свойства материала рассматривается как смещение равновесия по закону действующих масс применительно к точечным дефектам. Такая модель не учитывает протекания физико-химических процессов и образования поверхностных микроструктур.

В [24, 56] показано, что поверхность зерен CaTiO_3 при введении добавок, защищающих титанат кальция от восстановления, имеет по данным РФЭС состав $3\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$, т. е. отличающийся от метатитаната кальция. Повышение устойчивости к восстановлению керамики CaTiO_3 следует связывать именно с образованием поверхностной структуры, обогащенной CaO и имеющей равновесное давление кислорода меньше, чем во влажном водороде, используемом при обжиге керамики. До тех пор, пока восстановление не затрагивает поверхностную фазу, не происходит и восстановления CaTiO_3 в объеме, однако нелегированный материал в этих условиях может восстанавливаться в значительной мере. Восстановление протекает начиная с поверхности, т. е. дефектной зоны, которая в процессе реакции продвигается вглубь. Образующаяся поверхностная структура $3\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ повышает термодинамическую устойчивость поверхности и границ зерен. Повышение температуры обжига и снижение парциального давления кислорода в печи приводит при длительных выдержках к восстановлению поверхностной структуры и материала в объеме.

Аналогичные результаты получены при исследовании защиты от восстановления SrTiO_3 при введении добавок SrO , BaO , MgO и Ga_2O_3 [57]. По данным РФЭС в образцах с добавками Ga_2O_3 после обжига во влажном водороде поверхностные слои керамики не содержали галлия, что связано с восстановлением Ga_2O_3 до Ga_2O , который улетучивался. Вследствие этого, в образцах с замещением титана галлием происходило обогащение поверхности зерен титаната стронция до состава $\sim 7\text{SrO}\cdot\text{TiO}_2$.

Рассмотрение процесса восстановления с позиций образования поверхностных фаз позволяет не только непротиворечиво объяснить имеющиеся экспериментальные данные, но и выработать конкретные технологические рекомендации при создании материалов, допускающих обжиг в средах с низким парциальным давлением кислорода.

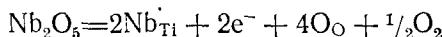
VII. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Синтез оксидных материалов, обладающих диэлектрическими, полупроводниковыми или высокопроводящими свойствами с электронными или ионными носителями, осуществляется путем регулирования химической природы и концентрации примесей. Однако механизм действия примесей изучен недостаточно.

Широкое применение в электронной технике нашли титансодержащие соединения — TiO_2 , CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 и твердые растворы на их основе. Изучены свойства TiO_2 , легированного Ta_2O_5 [58]. В [59] вы-

сказано предположение, что полупроводниковые свойства легированного диоксида титана обусловлены возникновением трехвалентного титана, однако не установлены причины его появления. Магнетохимическое исследование и РФЭС [58] показали, что Ta_2O_5 растворяется в диокside титана с образованием рутилоподобного соединения $Ti^{III}TaO_4$. Возможность образования твердого раствора при легировании диоксида титана определяется восстановлением рутила на воздухе при температуре выше 1370 К и стабилизацией Ti (III) в твердом растворе [13]. Образование твердого раствора TiO_2 — $Ti^{III}TaO_4$ приводит к уменьшению удельного электрического сопротивления образцов на восемь — десять порядков при концентрациях 0,1—5 мол. % Ta_2O_5 . При превышении предела растворимости Ta_2O_5 в TiO_2 по границам зерен происходит распад и окисление твердого раствора TiO_2 — $Ti^{III}TaO_4$ с образованием на поверхности зерен диэлектрических слоев состава $TiO_2 + TiTa_2O_7$. Таким образом, экстремальная концентрационная зависимость проводимости TiO_2 , легированной Ta_2O_5 , объясняется протеканием двух конкурирующих реакций — образования и распада (окисления) твердого раствора TiO_2 — $Ti^{III}TaO_4$ [57].

В [60] изучено влияние совместных добавок Nb_2O_5 и BaO на электрофизические свойства TiO_2 . При введении пятивалентных катионов достиглось снижение удельного электрического сопротивления материала от 10^{13} до 100 Ом·см при 300 К. Методом оже-спектроскопии наблюдалась сегрегация бария по границам зерен керамического диоксида титана; при этом коэффициент распределения бария достигал 150. Авторы [60] объясняют действие добавки Nb_2O_5 с позиций модели разупорядочения:



где Nb^{+}_{Ti} — катион, занимающий катионный узел в решетке TiO_2 ; O^-_0 — ион кислорода в нормальном положении (в узле решетки); e^- — электрон. Такой подход недостаточен, так как он не раскрывает детального механизма физико-химических процессов, проходящих при взаимодействии примеси с матрицей.

Ниобий является аналогом tantalа, и, очевидно, реакции образования и распада твердых растворов TiO_2 — $Ti^{IV}NbO_4$ и окислительно-восстановительные процессы $Ti^{IV} \leftrightarrow Ti^{III}$ определяют электрофизические свойства легированного диоксида титана. В [58, 61–64] показано, что экстремальные зависимости электрофизических свойств титаната бария при легировании его оксидами редкоземельных элементов и элементов V группы, так называемыми донорными добавками, связаны с протеканием в керамике титаната бария двух конкурирующих процессов. С одной стороны, происходит образование полупроводниковых твердых растворов, содержащих трехвалентный титан (например, $Ba_{1-x}Y_x \cdot (Ti_{1-x}Ti_x)O_3$) и, с другой стороны, идет процесс окисления и распада твердых растворов (например, с образованием соединений $BaTiO_3$ и $Y_2Ti_2O_7$), который начинается с поверхности и по границам зерен, вследствие чего возникают поверхностные диэлектрические слои. Указанные физико-химические процессы определяют экстремальное изменение свойств легированного титаната бария — прохождение через максимум магнитной восприимчивости, переходы диэлектрик — полупроводник, наличие положительного температурного коэффициента электрического сопротивления вблизи точки Кюри.

Материалы, свойства которых определяются поверхностными фазами, применяют в электронной технике. Такие материалы служат для изготовления позисторов (полупроводниковый керамический прибор, обладающий положительным температурным коэффициентом электросопротивления), вариосторов (приборов, характеризующийся существенно нелинейной зависимостью тока от напряжения), конденсаторов с межзерновой емкостью, в которых реализуется сверхвысокая эффективная диэлектрическая проницаемость за счет того, что включаются емкости

на границе каждого зерна. Керамика для варисторов на основе оксида цинка была предметом многочисленных электронно-микроскопических исследований. В [65] зафиксирована сегрегация Bi в керамике ZnO—Bi₂O₃ на границе между зернами основного материала. Установлено [66] существенное влияние химической формы вводимой добавки (MnO или MnO₂, CoO или Co₂O₃) на распределение катионов на границе зерен и в межзеренной фазе и, как следствие, на рекристаллизацию и микроструктуру образца. Отмеченный факт несомненно обусловлен образованием различных поверхностных структур при введении оксидов разной валентности. Действительно, моноксиды MnO и CoO дают с ZnO твердые растворы, тогда как при введении MnO₂ и Co₂O₃ возможно образование на границах зерен ZnO шпинелей Zn₂MnO₄, ZnMn₂¹¹O₄, ZnCo₂O₄.

В керамическом SrTiO₃ с добавками Bi₂O₃ обнаружено [67] обогащение Bi поверхностных областей зерен на глубину до 25 нм. Отмечается [68] влияние добавок, образующих поверхностные структуры, на температуру плавления прослойки на границах зерен, которая играет решающую роль в процессах кристаллизации. При этом предполагается протекание селективной реакции плавления, когда вводимые добавки растворяют (расплавляют) диоксид титана, всегда присутствующий в керамике титаната стронция, почти не затрагивая объема зерна. В результате анализа обширного экспериментального материала авторы [69] приходят к выводам, что в керамике на основе SrTiO₃ с добавками стеклообразующих оксидов (Bi₂O₃, PbO, SiO₂): а) вторая фаза концентрируется в «карманах» на стыках трех зерен; б) на межзеренной границе в общем случае нет отличающейся от объема структуры, посторонние ионы лишь обогащают внешние слои зерен; в) измеряемые физические свойства керамики определяются окисленными слоями зерен на полупроводниковом зерне, а не второй стеклофазой.

В случае сегнетоэлектрика BaTiO₃ примеси (Bi, Zr) обогащают поверхность зерен; при этом в зернах подавляется образование сегнетоэлектрической доменной структуры, по-видимому, вследствие искажений решетки BaTiO₃, возникающих при растворении примесей [70].

Развитие методов анализа поверхности позволило получить непосредственные экспериментальные доказательства определяющей роли поверхностных структур в формировании различных материалов: керамики для электроники [71], электродных материалов топливных элементов [72] и электродов, используемых для фотолиза воды [73], полупроводниковых материалов для приборов с диодом Шотки [74].

* * *

Таким образом, изучение образования поверхностных микроструктур и их влияния на физико-химические процессы в твердых телах является актуальным научным направлением. Природа влияния малых примесей на свойства матрицы полностью не выяснена, и в литературе приводятся противоречивые объяснения наблюдаемых явлений. Необходимы теоретические исследования в этом направлении. Применяемые в настоящее время методы физико-химического анализа не дают исчерпывающей информации о свойствах поверхностных микроструктур, поэтому требуется дальнейшее совершенствование методов количественного анализа химического состава, определения энергии связи и установления строения веществ в локальных микрообъемах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рид С. Электронно-зондовый микронализ. М.: Мир, 1979. 423 с.
2. Bongers P. F., Franken P. E. C. //Adv. in Cer. 1981. V. 1. P. 38.
3. Черепин В. Т., Васильев М. А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Киев: Наук. думка, 1982. 398 с.
4. Carter C. B., Sass L. //J. Amer. Cer. Soc. 1981. V. 64. N 6. P. 335.
5. Carpenter R. W. //Analytical Electron Microscopy and Materials Science, in Preparation and Characterization of Materials/Eds. Honig J. M., Rao C. N. K. N. Y.: Acad. Press, 1981. P. 133.

6. Bender B. A., Williams D. B., Notic M. R./J. Amer. Cer. Soc. 1980. V. 63. N 3—4. P. 149.
7. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Книшин С. Т., Разумовский И. М./Поверхность. 1984. № 1. С. 5.
8. Werner H. W., Garlen R. P. H./Rep. on Progr. in Phys. 1984. V. 47. N 3. P. 221.
9. Леонов А. И., Костиков Ю. П., Аксенова Л. А./Поверхность. 1982. № 7. С. 79.
10. Леонов А. И., Костиков Ю. П., Трусова Е. М. и др./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. С. 498.
11. Kingery W. D., Robbins W. L., Henriksen A. F., Jonson C. E./J. Amer. Cer. Soc. 1976. V. 59. N 5—6. P. 239.
12. Jonson W. C., Stein D. F./Ibid. 1975. V. 58. N 11—12. P. 485.
13. Леонов А. И./Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л.: Наука, 1970. С. 71.
14. Леонов А. И., Костиков Ю. П., Андреева Н. С., Трусова Е. М./Стекло и керамика. 1979. № 9. С. 18.
15. Леонов А. И., Костиков Ю. П., Трусова Е. М., Андреева Н. С./Там же. 1979. № 12. С. 15.
16. Леонов А. И., Костиков Ю. П., Трусова Е. М., Андреева Н. С./Там же. 1979. № 4. С. 20.
17. Келер Э. Г., Година Н. А./Огнеупоры. 1953. № 9. С. 416.
18. Леонов А. И., Костиков Ю. П., Иванов И. К. и др./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 11. С. 1974.
19. Леонов А. И., Костиков Ю. П., Иванов И. К. и др./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. № 9. С. 1576.
20. Леонов А. И., Костиков Ю. П./Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 1413.
21. Леонов А. И., Трусова Е. М., Андреева Н. С./Термодинамика и свойства конденсированных силикатов и окисных систем. Братислава: Веда, Словацкая АН, 1976. С. 102.
22. Рубинчик Я. С./Соединения окислов редкоземельных элементов. Минск: Наука и техника, 1974. С. 37.
23. Леонов А. И., Аксенова Л. А., Костиков Ю. П./Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по химии твердого тела. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. Т. 3. С. 24.
24. Леонов А. И., Аксенова Л. А., Андрушенко Н. С. и др./Докл. АН СССР. Сер. хим. 1976. Т. 227. С. 887.
25. Квантов М. А., Костиков Ю. П., Леонов А. И./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. С. 1049.
26. Nowotny J., Sikora I./J. Amer. Cer. Soc. 1982. V. 65. N 4. P. 192.
27. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy/Ed. Muilenberg G. E. Minnesota: Perkin Elmer Corporation, Physical Electronica Division, 1979. P. 190.
28. Bevan D. J. M., Barker W. W., Parks T. C./Rare Earth Research. N. Y.: Gordon and Breach, 1965. V. 3. P. 467.
29. Торопов И. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1969. 821 с.
30. Леонов А. И., Костиков Ю. П./Поверхность. 1983. № 5. С. 84.
31. Stibican V. S., Viechlicki D./J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 2751.
32. Kingery W. D./J. Amer. Cer. Soc. 1974. V. 57. N 1. P. 1.
33. Kingery W. D./Ibid. 1974. V. 57. N 1. P. 1.
34. Будников П. П., Гистлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971. 486 с.
35. Третьяков Ю. Д./Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. С. 135.
36. Келер Э. К., Карпенко Н. Б./Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. С. 1125.
37. Глушкова В. Б., Качалова Л. П., Кржижановская В. А., Кузнецов А. К./Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1982. С. 187.
38. Осмоловский М. Г., Иванов И. К., Костиков Ю. П./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. С. 118.
39. Леонов А. И./Совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Новосибирск: ИФХИМС СО АН СССР, 1977. Ч. 1. С. 82.
40. Ownby P. D., Jungquist G. E./J. Amer. Cer. Soc. 1972. V. 55. N 10. P. 433.
41. Neve J. K., Coble R. L./Ibid. 1974. V. 57. N 6. P. 274.
42. Anderson H. V./Ibid. 1974. V. 57. N 1. P. 34.
43. Graham H. C., Davis H. H./Ibid. 1971. V. 54. N 2. P. 89.
44. Леонов А. И./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 2. № 12. С. 2168.
45. Леонов А. И., Трусова Е. М., Садикова Н. С./Там же. 1974. Т. 10. С. 71.
46. Макаров Е. С./Изоморфизм атомов в кристаллах. М.: Атомиздат, 1973. С. 107.
47. Леонов А. И., Козловская Е. И., Келер Э. К./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11. С. 2042.
48. Леонов А. И., Козловская Е. И., Келер Э. К./Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 9. С. 1640.
49. Yuo Wu, Rienacker G./Z. anorg. allg. Chem. 1965. B. 340. S. 97.
50. Manning C. R., Lineback L. D./Surfaces and Interfaces Glass and Ceramics. Amsterdam—New York—London: Elsevier, 1974. P. 473.
51. Уббелоде А./Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. С. 315.
52. Takahashi J., Yamai I., Saito H./J. Cer. Soc. Japan. 1975. V. 83. P. 363.
53. Enor N. C., Calachandra U./J. Solid State Chem. 1982. V. 43. P. 196.
54. Dsu S. B., Subbarao E. C./J. Mater. Sci. 1980. V. 15. N 8. P. 2113.
55. Subbarao E. C./Bull. Mater. Sci. 1981. V. 3. P. 169.

56. Леонов А. И., Аксенова Л. А., Андрущенко Н. С. и др.//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. С. 302.
57. Леонов А. И., Костиков Ю. П., Ротенберг Б. А., Стрыканов В. С.//Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по локальным рентгеноспектральным исследованиям и их применению. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982. С. 202.
58. Квантов М. А., Костиков Ю. П., Леонов А. И.//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. С. 1049.
59. Casalot A., Monnerean O., Drillon M.//Mater. Res. Bull. 1977. V. 12. P. 861.
60. Yan N. F., Rhodes W. W.//Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. P. 536.
61. Леонов Е. И., Квантов М. А., Костиков Ю. П.//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. С. 799.
62. Гиндин Е. И., Квантов М. А., Костиков Ю. П., Леонов А. И.//Там же. 1983. Т. 19. С. 1718.
63. Лайкина Б. Б., Костиков Ю. П., Текстер-Проскурякова Г. Н. и др.//Там же. 1981. Т. 17. С. 1852.
64. Квантов М. А., Костиков Ю. П.//Там же. 1980. Т. 16. С. 328.
65. Kingery W. D., Van der Sande B., Mitamura T.//J. Amer. Cer. Soc. 1979. V. 62. P. 221.
66. Driear L. M., Guertin J. I., Sokoby T. O., Hackney L. B.//Adv. in Cer. 1981. V. 1. P. 316.
67. Park H. D., Payne D. A.//Ibid. 1981. V. 1. P. 147.
68. Wernicke R.//Ibid. 1981. V. 1. P. 261.
69. Bonders P. F., Franken P. E. C.//Ibid. 1981. V. 1. P. 38.
70. Mekartney M. L., Sinclair R., Ewell C. J.//Ibid. 1981. V. 1. P. 207.
71. Kingery W. D.//Ibid. 1981. V. 1. P. 1.
72. Singh R. N., Lewis N.//Solid State Ionics. 1983. V. 9—10. Pt. 1. P. 159.
73. Salvador P., Cutierrez C.//Surf. Sci. 1983. V. 124. N 2—3. P. 398.
74. Chot T.//Phys. Status Solidi. 1982. V. 70. P. 311.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
АН СССР, Ленинград